

22 ANSWER 20 OF 20 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN
 AN 1994:90998 CAPLUS
 DN 120:90998
 TI Phase change-type **optical** recording media with
 improved overwriting characteristics
 IN Shinozuka, Michiaki; Harigai, Masato; Ide, Yukio; Kageyama, Yoshuki;
 Iwasaki, Hiroko
 PA Ricoh Kk, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM B41M005-26
 ICS G11B007-24
 CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other
 Reprographic Processes)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 05185732	A2	19930727	JP 1992-1488	19920108
	JP 3207230	B2	20010910		
PRAI	JP 1992-1488		19920108		

AB The title media contain a layer comprising Ag.alpha.In.beta.Te.gamma.Sb.de
 lta. + MX (I; 5 .ltoreq. .alpha. .ltoreq. 17; 6 .ltoreq. .beta. .ltoreq.
 18; 13 .ltoreq. .gamma. .ltoreq. 36; 33 .ltoreq. .delta. .ltoreq. 77; 0.5
 .ltoreq. X .ltoreq. 10 at.%; .alpha. + .beta. + .gamma. + .delta. + X =
 100; M = addnl. element selected from B, N, C, P, Si). An **optical**
disk using I (.alpha. = .beta. = 11, .gamma. = 22, .delta. = 54, M
 = B, X = 2) for its recording layer showed good overwriting
 characteristics in repeated use.

ST phase change **optical** recording **medium**; silver indium
 optical recording; tellurium antimony optical recording

IT Recording materials
 (optical, phase-change, with good overwriting characteristics)

IT 152439-72-0 152439-73-1 152439-74-2
 152439-75-3 152439-76-4

RL: USES (Uses)

(overwritable optical recording material using)

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-185732

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7215-5D		
		8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	X

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-1488

(22)出願日 平成4年(1992)1月8日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 鎌塚 道明

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 針谷 真人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 井手 由紀雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 相変化型情報記録媒体

(57)【要約】

【目的】 繰り返し記録・消去後においても元素が移動しにくく、偏析を少なくしてオーバーライト繰り返し特性を向上させた相変化型情報記録媒体を提供すること。

【構成】 相変化型記録材料が下記一般式で表される物質を含有することを特徴とする相変化型情報記録媒体。

$$Ag_{\alpha}In_{\beta}Te_{\gamma}Sb_{\delta}+M_x$$

ただし、

$$5 \leq \alpha \leq 17 \text{ at\%}$$

$$6 \leq \beta \leq 18 \text{ at\%}$$

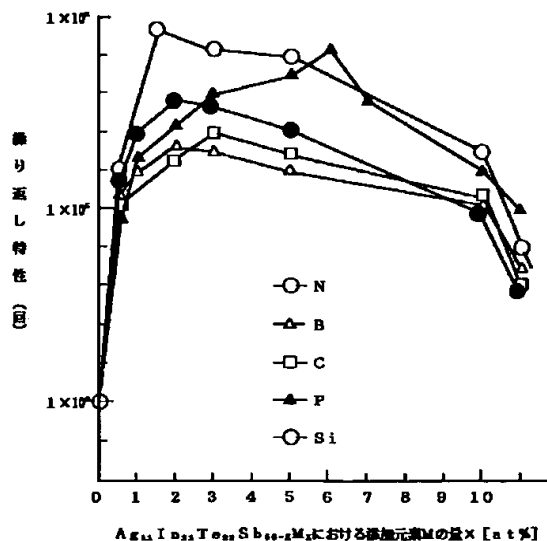
$$13 \leq \gamma \leq 36 \text{ at\%}$$

$$33 \leq \delta \leq 77 \text{ at\%}$$

$$0.5 \leq x \leq 10 \text{ at\%}$$

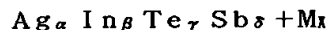
$$\alpha + \beta + \gamma + \delta + x = 100$$

ここで、MはB、N、C、P、Siから選ばれる添加元素を示す。また α 、 β 、 γ 、 δ は相変化型記録材料の主構成元素の組成を表し、xは添加元素の組成を表す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 相変化型記録材料が下記一般式で表される物質を含有することを特徴とする相変化型情報記録媒体。



ただし、

$$5 \leq \alpha \leq 17 \text{ at}\%$$

$$6 \leq \beta \leq 18 \text{ at}\%$$

$$13 \leq \gamma \leq 36 \text{ at}\%$$

$$33 \leq \delta \leq 77 \text{ at}\%$$

$$0.5 \leq x \leq 10 \text{ at}\%$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta + x = 100$$

ここで、MはB、N、C、P、Siから選ばれる添加元素を示す。また α 、 β 、 γ 、 δ は相変化型記録材料の主構成元素の組成を表し、 x は添加元素の組成を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光情報記録媒体、特に相変化型情報記録媒体であって、光ビームを照射する事により記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、かつ書換えが可能である光情報記録媒体に関するものであり、光メモリー関連機器に應用される。

【0002】

【従来の技術】電磁波特にレーザービームの照射による情報の記録・再生及び消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非晶質相間或いは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化型光情報記録媒体が良く知られている。特に、光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから、最近、その研究開発が活発になされている。

【0003】その代表的な記録材料としては、USP 3,530,441に開示されているようなGe-Te、Ge-Te-Sb-S、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se-Te、Se-As等の所謂カルコゲン系合金材料が挙げられる。また、安定性、高速結晶化等の向上を目的としてGe-Te系にAu（特開昭61-219692号公報）、Sn及びAu（特開昭61-270190号公報）、Pd（特開昭62-19490号公報）等を添加した材料の提案や、記録/消去の繰返し性能向上を目的として、Ge-Te-Se-Sbの組成比を特定した材料（特開昭62-73438号公報）の提案等もなされている。しかしながら、そのいずれもが相変化型書換え可能光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足し得るものとはいえない。

【0004】また、特開昭63-251290号公報には、結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相からなる記録層を形成した光情報記録媒体（以降「光記録媒体」と略記することがある）が提案されている。ここで

の“実質的に三元以上の多元化合物単相”とは、三元以上の化学量論組成をもった化合物（例えば In_3SbTe_2 など）を記録層中に90原子%以上含むものとされている。そして、このような記録層を用いることにより、高速記録、高速消去が可能となるとしている。だが、このものでは記録、消去に要するレーザーパワーは未だ充分ではなく、消去比も低い（消し残りが大きい）等の欠点を有している。

【0005】更に、特開平1-277338号公報には
10 $(\text{Sb}_a\text{Te}_{1-a})_{1-y}\text{M}_y$ （ここで $0.4 \leq a < 0.7$ 、 $Y \leq 0.2$ であり、MはAg、Al、As、Au、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Pb、Pt、Se、Si、Sn及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種である。）で表される組成の合金からなる記録層を有する光記録媒体が提案されている。この系の基本は Sb_2Te_3 であり、Sb過剰にすることにより、高速消去、繰返し特性を向上させ、Mの添加により高速消去を促進させている。加えて、DC光による消去率も大きいとしている。しかし、この文献にはオーバーライト時の消去率²⁰は示されておらず（本発明者らの検討結果では消し残りが認められた）、記録感度も不十分である。

【0006】同様に、特開昭60-177446号公報では記録層に $(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)_{1-y}\text{M}_y$ （ $0.55 \leq x \leq 0.80$ 、 $0 \leq Y \leq 0.20$ であり、MはAu、Ag、Cu、Pd、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、Te、Se、Biである。）なる合金を用い、また、特開昭63-228433号公報では記録層に $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}$ （過剰）なる合金を用いているが、いずれも感度、消去比等の特性を満足するものではない。

【0007】これまでみてきたように、光記録媒体において、特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

【0008】又、 AgInTeSb の記録材料は、消去率の向上、高速記録が可能であるが、オーバーライト繰返し特性が十分ではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従来は、レーザー光照射による繰返し記録、消去により、記録層元素の偏析及び移動が生じ、オーバーライト繰返し特性が劣化する事が生じていた。

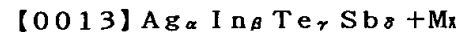
【0010】本発明は、こうした実情の下に繰返し記録、消去後に於いても元素が移動しにくく、偏析を少なくしてオーバーライト繰返し特性を向上させた相変化型情報記録媒体を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討した結果、相変化型情報記録材料の主構成元素中に原子半径の小さな元素を、侵入型に入り込ませた構造とするこ

とが有効であることを見出し、本発明に至った。

【0012】すなわち、本発明は相変化型記録材料が下記一般式で表される物質を含有することを特徴とする相変化型情報記録媒体。



ただし、

$$5 \leq \alpha \leq 17 \text{ at\%}$$

$$6 \leq \beta \leq 18 \text{ at\%}$$

$$13 \leq \gamma \leq 36 \text{ at\%}$$

$$33 \leq \delta \leq 77 \text{ at\%}$$

$$0.5 \leq x \leq 10 \text{ at\%}$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta + x = 100$$

ここで、MはB、N、C、P、Siから選ばれる添加元素を示す。また α 、 β 、 γ 、 δ は相変化型記録材料の主構成元素の組成を表し、xは添加元素の組成を表す、である。

【0014】本発明の構成は図1に示すように、基板1上に下部保護層2、記録層3、上部保護層4、放熱層5、及び有機保護層6が順に形成された構成となっている。勿論、本発明はこの構成に限定されるものではなく、種々の変形、変更が可能である。

【0015】基板1には、光透過性に優れ、耐熱性や耐候性、耐薬品性に優れた材質が好ましい。プラスチックやガラスはこの要求を満たしており、トラッキング用の案内溝やビットが2P法又は、射出成形で簡単にしかも安価に形成でき、ガラスは密着露光法のドライエッチング等でトラッキング用の溝やビットを形成できる。プラスチックを用いる場合特にポリカーボネイトやアモルファスのポリオレフィン等の材質が好ましく使用される。

【0016】基板1上に設ける下部保護層2は記録層3を外界の湿気（水分）などによる腐食から防止するバシベーション効果を有するSiN、SiZrN、AlN等が用いられ、下部保護層の膜厚は、600～2000Åが適当である。

【0017】本発明の記録層3は下記に示す材料から構成される。

【0018】相変化型記録材料が下記一般式で表される物質を含有することを特徴とする。



ただし、

$$5 \leq \alpha \leq 17 \text{ at\%}$$

$$6 \leq \beta \leq 18 \text{ at\%}$$

$$13 \leq \gamma \leq 36 \text{ at\%}$$

$$33 \leq \delta \leq 77 \text{ at\%}$$

$$0.5 \leq x \leq 10 \text{ at\%}$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta + x = 100$$

ここで、MはB、N、C、P、Siから選ばれる添加元素を示す。また α 、 β 、 γ 、 δ は相変化型記録材料の主構成元素の組成を表し、xは添加元素の組成を表す。上記 α 、 β 、 γ 、 δ 、xの範囲は、C/Nが良く、オーバ

ーライト時の消去率の良い範囲を示すものであり、好ましくは

$$9 \leq \alpha \leq 12$$

$$9 \leq \beta \leq 12$$

$$19 \leq \gamma \leq 24$$

$$48 \leq \delta \leq 55$$

$$0.5 \leq x \leq 3$$

である。

【0019】上記に示す添加元素は、原子半径が1.2Å以下と小さく主構成元素中に侵入型に入り込んで繰返し記録消去後に於いても元素が移動しにくく、偏折を少なくしてオーバーライト繰返し特性が向上する。添加量としては0.5at%以上10at%以下で繰返し特性が向上し、10at%より多くすると繰返し特性が低下する。（図-2 参照）

記録層3の膜厚は200～1000Åが適当である。

【0020】上部保護層4は、記録層3の腐食劣化を防止するためにもうけられるもので、バシベーション効果が十分大きいSiN、SiZrN、AlN等が用いられ、膜厚は300～1200Å程度が適当である。

【0021】放熱層5は、上部保護層4での熱拡散を防止する作用を行う。すなわち、記録時にレーザー照射により記録層3に発生した熱は、熱伝導率の小さい上部保護層4に伝導し、その上部保護層4の熱が放熱層5に伝導する事により、上部保護層4での熱拡散が防止される。これにより、記録層3における蓄熱効果が高まり、記録ビット長が短く、形状をシャープにでき、高速化、高密度化を促進する。このため放熱層5には上部保護層4より熱伝導が良いAu、Ag、Al等またはこれらの合金がこのましく使用され、スパッタ法、蒸着法等の製膜法により300～1500Åの膜厚に形成される。

【0022】有機保護層6は放熱層5以下の層の酸化、腐食の防止と損傷防止のために設けられるもので、紫外線硬化樹脂、熱可塑性樹脂、ホットメルトレジンを等が用いられ、膜厚は、1～5μm程度が適当である。

【0023】

【実施例】次に本発明の実施例について述べる。

【0024】ポリカーボネイト基板又はガラス基板上にSiNから成る下部保護層（膜厚1000～2000Å）、表1に示す組成から成る記録層（膜厚300～1500Å）、Au、Ag、Alからなる放熱層（膜厚300～1000Å）、紫外線硬化樹脂（商品名SD-301：大日本インキ社製）からなる有機保護層を形成すると共に、基板反対側にエポキシ系紫外線硬化樹脂及びITO等の透明導電膜から成る帯電防止膜（0.2～5μm）を設け、本発明の相変化型媒体とした。有機保護層はスピナーにて製膜し、それ以外の膜は、スパッタにより製膜した。層構成は表-2に示した。これら相変化型記録媒体の繰返し記録、再生特性を下記の条件で評価した。

【0025】繰り返し記録再生評価条件

①初期化条件 : 10mW (DC)、7m/sec

②線速 : 7m/sec

周波数 (デューティ) : 2.6MHz (33%)、
1.0MHz (12.5%)

2つに周波数を交互に繰り返し記録し、1000回ごと

にC/N、消去比を評価した。C/N、消去比共に3dB*

* B低下した時の結果を繰り返し特性とした。

【0026】評価結果を表1に併せて示す。表1から明かな様に本発明の相変化型記録媒体は、繰り返し記録再生特性が10万回以上行っても変化がないという良好な特性を得ることができた。

【0027】

【表1】

	記録層組成	繰り返し特性 (回)
実施例1	$Ag_{11}In_{11}Te_{22}Sb_{64}B_2$	3.2×10^5
" 2	$Ag_{11}In_{11}Te_{22}Sb_{54.5}Ni_{1.5}$	9.3×10^5
" 3	$Ag_{11}In_{11}Te_{22}Sb_{63}Cs$	4.0×10^5
" 4	$Ag_{11}In_{11}Te_{22}Sb_{60}P_6$	8.5×10^5
" 5	$Ag_{11}In_{11}Te_{22}Sb_{54}Si_2$	7.0×10^5
比較例	$Ag_{11}In_{11}Te_{22}Sb_{66}$	1.0×10^4

【0028】

※20※【表2】

	帯電防止膜	下部 (上部) 保護層	放熱層
実施例1	エポキシ系UV硬化膜 (4μm)	SiN 2000Å (500Å)	Al (500Å)
実施例2	"	SiN 1800Å (400Å)	Ag (400Å)
実施例3	SiO/ITO/SiO ₂ (0.3μm)	SiN 1800Å (300Å)	Al (500Å)
実施例4	アクリル系UV硬化膜 (4μm)	SiN 2000Å (500Å)	Al (400Å)
実施例5	"	SiN 1800Å (400Å)	Au (600Å)
比較例	エポキシ系UV硬化膜 (4μm)	SiN 2000Å (500Å)	Al (500Å)

【0029】但し、基板はポリカーボネイト、有機保護膜はエポキシ系UV硬化型樹脂 (4μm) を使用した。

【0030】

【発明の効果】本発明では相変化型記録材料の主構成元素中に原子半径の小さな元素を、侵入型に入り込ませた構造とし、繰返し記録、消去後に於いても元素が移動しにくく偏析を少なくしたので、オーバーライト繰返し特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

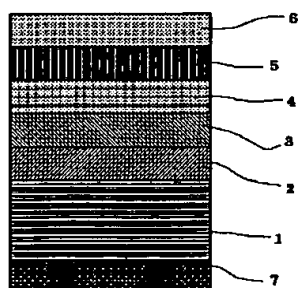
【図1】本発明の記録媒体の層構成の説明図

★【図2】本発明の相変化型記録材料における各添加元素量と繰返し特性との関係を示す図。

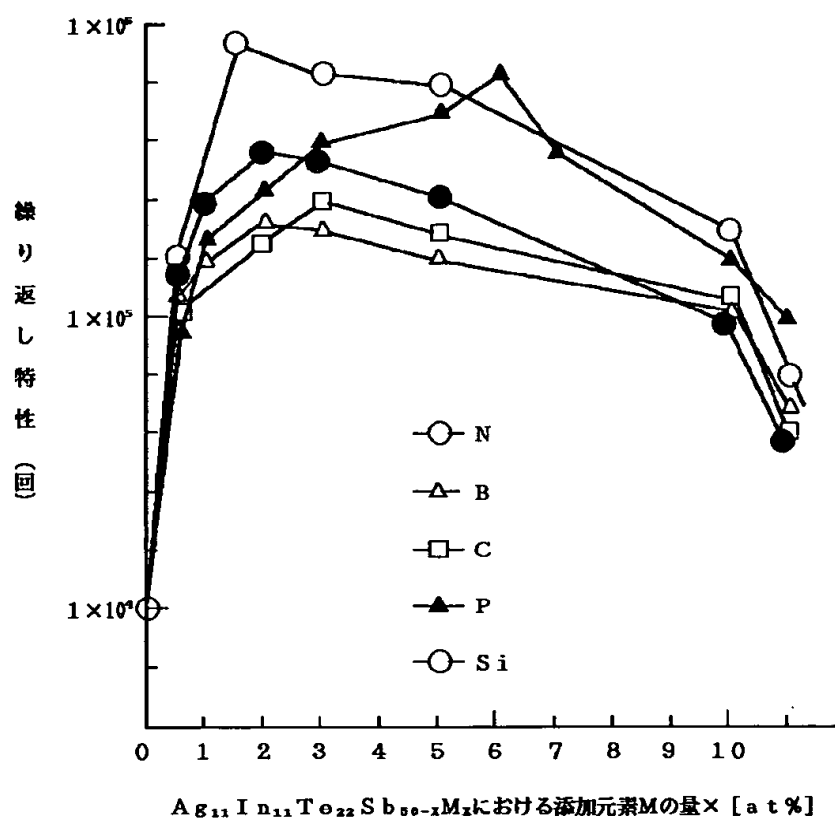
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部保護層
- 3 記録層
- 4 上部保護層
- 5 放熱層
- 6 有機保護層
- 7 帯電防止膜

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 影山 喜之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 岩崎 博子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内